



(2,000円)

特許

願

特許法第38条ただし書の  
規定による特許出願  
昭和50年2月7日

特許庁長官 殿

発明の名称 無電金属メッキによるプリント回路の製法  
特許請求の範囲に記載された発明の数(4)

発明者

住所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
株式会社日立製作所 日立研究所内  
氏名 和 崎 元 世  
(ほか3名)

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
名称(510)株式会社日立製作所  
代表者 吉 山 博 吉

代理人

事務所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号  
株式会社日立製作所内  
電話東京 270-2111(大代表)  
氏名(5103)弁護士 高 橋 明  
50 015406



方式 ①

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

① 特開昭 51-90475

② 公開日 昭51.(1976) 8. 7

③ 特願昭 50-15406

④ 出願日 昭50.(1975) 2. 7

審査請求 未請求

(全9頁)

庁内整理番号

5334 57

5334 57

7511 42

⑤ 日本分類

59 G415

59 G401

12 A21

⑥ Int. Cl<sup>2</sup>

H05K 3/10

C23C 3/00

### 明 細 書

発明の名称 無電金属メッキによるプリント回路の製法

特許請求の範囲

1. 回路を形成する部分に、貴金属から成る無電金属メッキの触媒が存在し、回路部以外は樹脂組成物から成るメツケレジストによつて被覆された電気絶縁性基材を、無電金属メッキ液中において上記の触媒が存在する回路部分に、無電金属の皮膜を形成することを特徴とするプリント回路の製法において、上記メツケレジストとして前記触媒の付着を害する抑制剤(インヒビター)を適用した樹脂組成物を用いること、および有機酸と塩酸または有機酸と硝酸から成る洗浄液に~~メッキ~~メッキ被覆させた後、無電金属メッキを行なうことを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

2. 特許請求の範囲第1項において、エポキシ樹脂、~~ポリエーテル樹脂~~エポキシ樹脂の少なくとも1種を含む熱硬化性樹脂組成物100重量部と、前記抑制剤(イン

ヒビター)として、いかり、セレン、ひ素、亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉄、マンガン、クロム、鉛、りん、カドミウム、バナジウムまたはこれらの酸化物、塩化物および塩、過硫酸塩、過塩素酸塩、過塩素酸、テオール類、テオアミノ酸類、テオ尿素類、塩素といかりを含む有機酸、オキシキノリン、有機酸類の少なくとも1種の1~30重量部とから成り、粘度10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup>グイズ(25℃)で、加熱することにより硬化し得る樹脂組成物をメツケレジストとして用いることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

3. 特許請求の範囲第1項において、メツケレジストとして前記触媒の付着を害する抑制剤(インヒビター)を適用した元置合性の樹脂組成物を用いることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

4. 特許請求の範囲第1項において有機酸としてりん酸、しゅう酸、酒石酸、クエン酸の少なくとも1種の(5~100g)/L塩酸溶液(濃度

1~4規定)、または上記有機酸(5~100g)/L硝酸液(濃度0.1~0.5規定)から成る洗浄液に0.5~10分間接触させることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は電気絶縁性基板上に金属を無電析出させることによるプリント回路板の製法に係り、とくに回路形成部以外に付着した無電金属析出の放電を、除去する方法に関する。

プラスチックなどの電気絶縁性基材に無電金属メッキを施すには、パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)などの貴金属を触媒としてあらかじめ被メッキ体表面に付着させ、無電金属メッキ液中に浸漬することによつて得られることは周知である。

上記の方法によりプリント回路を形成するには、無電金属の析出を回路部分のみ選択的に進行することにより得られる。そのためには、上記の触媒の付着を、回路部分にのみ選択的に付着するか、あるいは全表面に放電を付着した後、無電金属メ

#### (3)

を中和するような作用を持つもの(触媒毒)を用いることによつて、回路部以外への無電金属の析出を防止する方法が提案されている(特公昭44-19661)。しかし、この方法でも無電金属の析出を完全に防ぐことはむずかしい。また、一たん全面に触媒を付着させた後、回路部分だけを洗して、それ以外はレジンで被覆する方法では、触媒を付着したあとレジンを被覆するために基材は一たん乾燥しなければならぬ。こうした乾燥が製造工程の中間に入るとは好ましくない。とくに被覆したレジンの乾燥、硬化のための加熱によつて回路部に付着している触媒の能力が低下する欠点がある。

本発明の目的は、回路部分以外に無電金属を析出しないプリント回路の製法を提供することにある。更には触媒付着工程から無電金属メッキ工程までの間に乾燥工程が入らない無電金属メッキによるプリント回路の製法を提供することにある。

既述のように全面に触媒を付着させた後、回路以外の部分をレジンで被覆することによつて無電

メッキが不必要な部分をレジン等で被覆してしまつた方法の2つが考えられる。前者のように、触媒を選択的に付着させることはなかなかむずかしいので、一般には後者のレジンで被覆する方法が提案され(USP3,664,549)ているが、この方法でも不必要部分の無電金属の析出を完全に防止することはできない。とくに高密度、高精度を要求されるプリント回路においては、回路以外の部分の僅かな無電金属の析出がショートバスの原因となるので、こうした回路以外の無電金属の析出は、何としても防がなければならぬ。

上記の不必要部分への無電金属が析出する理由は明らかでないが、回路部分に付着しているPdなどの触媒の一部が、腐蝕し、回路部以外を被覆しているレジン表面に付着することが考えられる。また、被覆したレジンの表面に存在する微小な表面欠陥によるものとも考えられる。この場合の表面欠陥とは、とくに触媒を付着せずとも、無電金属を析出する部分を指している。

上記において、後者については、その表面欠陥

#### (4)

金属の析出を防止する方法がある。その際、被覆後のレジンの表面欠陥から無電金属が析出するのを防ぐため、上記表面欠陥の触媒作用を奪する触媒毒を配合する方法が提案されているが、これによつても、プリント回路板のように20~30μの厚手の無電金属メッキを施す間に、回路以外の部分の無電金属の析出は防ぐことができなかった。

本発明は、回路以外の部分に無電金属析出が全く無いプリント回路の製法を提供するもので、その主な特徴は下記の2点にある。

(1) 回路以外の部分にPdなどの貴金属から成る無電金属メッキの触媒が付着しにくい、または付着してもその後の洗浄工程で容易にとり除くことができるメッキレジストを被覆する。

(2) 次に、回路以外の部分に付着した触媒を溶解除去できる特別な洗浄液を以て除くことにある。

上記において、触媒を付着しにくくする方法、あるいは触媒が付着しても、上記(1)洗浄工程で容易に除くことができようにするとは、被覆レジンの少なくとも表面層に触媒の付着を弱めるか阻害

する抑制剤（以下インヒビターと称す）を配合することにある。

これによつて触媒の付着を實質的に抑えることが本発明の第1の特徴である。

上記によつて被覆レジソンの触媒は、回路部分のそれに比べて付着が少なく、あるいは付着力が弱められる。次に(4)の洗浄液で被覆レジソンの触媒を除去することにより、回路以外の部分には全く触媒が付着していない基材が得られる。これが第3の特徴である。しかも、このインヒビターは被覆レジソンの表面欠陥等の触媒的な作用により無電金属が析出するのを防ぐ触媒的な作用も持つ。

本発明の更に優れた特徴は、従来のように触媒を先に付着し、そのあと回路部以外をレジソンの被覆することによつて、回路部以外の無電金属の析出を防止する方法によらずともよい。例えば、基材にまず前記インヒビターを配合したレジソンを以て、回路以外の部分を被覆し、しかる後触媒を付着させる方法にある。従つて、プリント回路の

(7)

電金属が析出する。そこで、このレジスト上の触媒を除去するために前記(4)で述べた洗浄液をもつてこのレジスト上の触媒を溶解除去することが必要である。この場合、洗浄液としては、レジスト上の触媒を完全に除くことができることも勿論であるが、回路上の触媒をも實質的に除いてしまつては本発明の目的を達成できない。そのためには上記洗浄液の組成、洗浄の条件は大切である。本発明は、この洗浄液に第3の特徴があると云える。

上記のようにして、工程Dで示すような必要な回路部分にのみ触媒4が付着している基材を、公知の無電金属メッキ液に浸漬することによつて工程Eに示すように、回路部分にのみメッキ層5を形成することができるのである。

以上記述した方法によれば、従来のようにメッキ工程途中で、回路部以外の無電金属の析出を防ぐレジソンの被覆工程が入らなないのでメッキ工程の自動化を計ることが容易である。もちろん、前記の方法を従来技術に用いることは何ら差つかない。更には無電金属メッキに用いられる装置器具

製造工程途中でレジソンの乾燥、硬化工程が入らないので、無電金属メッキ工程の全自動化が容易にできる。

次に、本発明を具体的に図を以て説明する。

図の工程Aで示す様に、電気絶縁性基材1の表面に被覆層2を形成する。この被覆層2はエッチングし易いものを用い、エッチングによつて凹凸を形成して、無電金属メッキ膜に密着効果を得ることが目的であるので、必ず行くと云うものではない。次に工程Bで示すように必要をスルーホールを穿ち、前記インヒビターを配したレジソンの、回路以外の部分にメッキレジスト3を形成し、エッチングを行なう。次に工程Cにおいて触媒4を付着させるが、レジストに配合したインヒビターによつて触媒4の付着は抑制される。

しかし、付着力が弱められていると云つても、通常の水洗浄等の方法によつてはとり除くことはできない。

上記工程Cの基材は、このままメッキ液に浸漬したのではレジスト上に存在する触媒によつて無

(8)

などに本発明を適用することにより不必要な無電金属の析出も防止できる。また、本発明の効果を一段と高める方法として、レジストレジソ中にシリコーン樹脂またはワックスなどを併用して、レジストに親水性を与えることも効果的である。

次に、本発明の特徴の1つであるメッキレジストについて更に詳細に述べる。

メッキレジストは、エポキシ、ポリエスナル、フェノールなどの熱硬化性樹脂、あるいはこれらにメタモンまたはアルキッド等を配合した樹脂組成物と硬化剤、硬化触媒を主成分とし、これに次に述べるインヒビターを加え、必要に応じて顔料、充填剤または増粘剤を加えて、粘度 $10^2 \sim 10^4$ ポイズ（ $25^\circ\text{C}$ ）好ましくは $2 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ ポイズ（ $25^\circ\text{C}$ ）程度に調整されたレジスト組成物を、ジメチルスルホン法などによつて基材上に塗布し、加熱により乾燥、硬化されたものである。

インヒビターとしては、いかり、セレン、ひ素、亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉄、マンガ、

クロム、鉛、リン、カドミウム、バナジウムまたはこれらの酸化物、塩化物、塩類、例えば  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Se}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaSeO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HASO}_4$ ,  $\text{ZnHASO}_4$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{AsO}_4$ ,  $\text{As}_2(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{LiS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{BaS}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  過硫酸塩、過塩素酸塩、過水素酸塩、例えば  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{NaBO}_3$ ,  $\text{KBO}_3$ ,  $\text{LiBO}_3$  がある。また、有機化合物のインヒビターとしては、チオグリコール、チオエタノールなどのチオール類、システイン、システイン、チオセリン、エチオニン、メチオニンなどのチオアミノ酸類、チオ尿素、 $\beta$ -ヒドロキシフェニルチオ尿素などのチオ尿素類、チアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、

### (iii)

硫酸のいずれかと組合せられたものにある。両者の配合比は一律に定めたいが、塩酸を用いた場合は有機塩 5~100 g/l 塩酸溶液で濃度は 1~4 規定が好ましく、硫酸を用いた場合は 0.1~0.5 規定が好ましい範囲である。上記において、とくにクエン酸と塩酸との組合せが良い。

上記の洗浄液を以て、前記レジスト表面に付着している酸を除去するには、室温で 0.5~10 分浸漬すれば十分であり、それ以上行なうと回路部分の酸をも除去してしまう恐れがあるので、注意を要する。

本発明を実施するに於いて、前記のレジスト組成物および酸洗浄液以外に公知のものを用いることができる。

例えば、図に示す電気絶縁性基材 1 としては、各種のプラスチック、積層成形材料が用いられる。また、接着層 2 としては、フェノール変性エトリルゴム系接着剤が用いられる。このフェノール変性エトリルゴム系接着剤はフェノール系樹脂 15~25 重量部、エトリルゴム、ブタジエンゴムなど

### 特開昭51-90475(4)

チアツアゾールなどの要素といかりを含む 5 重量部。オキシキノリン類、りんご酸、しゅう酸、クエン酸、酢酸、クエン酸、エチレンジアミン四酢酸などの有機酸類が用いられる。これはその少なくとも 1 種を前記レジスト組成物 100 重量部に對し 1~30 重量部、好ましくは 3~20 重量部溶解または分散させることにより、目的のレジスト組成物が得られる。上記インヒビターにはレジストの硬化剤または硬化触媒を兼ねるものもあるが、この場合は前記配合量に必ずしもとらわれずよい。

上記インヒビターを配合したレジスト組成物は、既述のように粘度を調節した後、シルクスクリーン法などによつて、回路形成部以外にメッキレジストとして被覆され、100~170℃で10分~2時間乾燥・硬化する。

また上記インヒビターは必要に応じては光重合性フォトリジストにこれらを用いることもできる。

次に本発明において重要な前記、酸洗浄液としては、りんご酸、しゅう酸、酒石酸、クエン酸などの有機酸の少なくとも一種と、塩酸、または

### (iv)

のゴム成分 5~10 重量部、グラファイト、酸化けい素などの無機物 5~10 重量部、その他硬化剤、有機樹脂などから成り、粘度を 100 センチポイズ以上に調整したもので、基材にはロールコート法、カーテンコート法などによつて塗布され 120~170℃、120~90 分で乾燥、硬化され、その膜厚は 10~40 μm あれば十分である。

上記の接着層表面、スルーホール内壁のエッチングは、例えば  $(\text{CrO}_3, 60\text{g} + \text{H}_2\text{SO}_4, 200\text{ml})/\text{l}$  水溶液を用いて行なう。これによつてその表面には凹凸が形成され、無電金属メッキに対して鍍着効果を与え接着力を向上する。

次に、本発明で無電金属メッキ触媒と云つては Pd, Ag, Au, Pt 等の貴金属は、それらの塩化物などの酸性溶液から得られる。例えば Pd では、 $\text{PdCl}_2$  と  $\text{SnCl}_4$  の塩酸溶液において、Pd は  $\text{Sn}(\text{II})$  と  $\text{Cl}_2(\text{I})$  とを生成し、コロイド状になつて負に帯電しているものと推定される。この液中に上記接着剤を設けエッチングした基材を浸漬することによつて Pd を全面に付着させること

ができる。しかしこの場合、レジスト面上が親水性であるとか、エッチングの度が少ないとか、あるいはインヒビターの種類によつて、Pdの付着の程度に大小はあるが、とくに問題となる程ではない。

次に、本発明で云う無電金属メッキ液としては、例えば(a)硫酸銅、硫酸ニッケルなどの金属塩、(b)ロッセル塩、エチレンジアミン四酢酸などの錯化剤、(c)ホルマリン、パラホルムアルデヒドなどの還元剤、(d)pH調整剤とを主成分とするメッキ液を用いることができる。

#### 実施例1

紙にフェノール樹脂を含浸し積層した厚さ1.6mmの積層板にフェノール変性ニトルゴム系接着剤(フェノールホルムアルデヒド樹脂、アクリル樹脂、ニトルゴム、グルコパックス、いかり、酸化けい素、ビロメリット酸およびメチルエチルケトンから成る)をカーアンコート法により、該積層板の片面に塗布した後、120℃で20分間乾燥した。次いで該積層板の接着剤を塗布していない

(5)

間加熱してレジストを硬化させて、厚さ15μのメッキレジスト層をもうけた(工程3)。次いで無水クロム酸60g、硫酸200mlを水を加えて1Lとした食刻液で45℃で該積層板を5分間エッチングした(工程4)。これを水洗し、塩酸500mlに水に加えて1Lとした溶液中に室温で1分間浸漬し、日立化成社製増感剤H8-101B(Pd系)中に室温で5分間浸漬し、更に水洗を行なつた後日立化成社製活性化液ADP-101中に室温で5分間浸漬した後水洗を行なつた(工程5)。上記一連の前処理を行なつた後、更にタニウム30g、硫酸35g塩酸300mlを水に溶かして1L(約3N)とした洗淨液No.1中に室温で5分間浸漬した(工程6)後、米国、マタダーミッド社製無電金属銅メッキ液(Metex H8-9038)中で60℃、8時間銅メッキを行ない凹部部分および穴内壁に厚さ30μの銅メッキ層を形成させプリント回路を形成した(工程7)。

#### 実施例2

(17)

特開昭51-90475(5)

前にも上記接着剤を塗布した後、該積層板を170℃で60分間加熱し接着剤を硬化させた。接着剤層の厚さは硬化後で両面共にそれぞれ30μになるようにした(工程1)。

次に該接着剤付き積層板の必要箇所をプレスで直径1.0mmの穴をあけた(工程2)、次いで米国Dow Chemical Corp製のフェノールノボック型エポキシ樹脂(DEN-438)30重量部、日立化成社製メラミン樹脂(メラン28)50重量部、同じく日立化成社製アルキッド樹脂(フタルキッド804)30重量部、インヒビターとして粒径を70μ以下に調整したSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10重量部、とさらに2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5重量部をメチルエチルケトン、キシロールの1対1混合溶媒に於て粘度を250ポイズ(0.125c)に調整したレジストを、接着剤を塗布して穴をあけた前記積層板の片面の凹部以外の部分にツルタスクリーン法で塗布して120℃で30分間乾燥し、更に反対側にも同様に上記レジストを塗布した後、150℃で30分

(18)

実施例1の工程3において、パラフィンワックスを3重量部添加し親水性を付与したレジストを使いその他は実施例1と全く同様の方法でプリント回路を形成した。

#### 実施例3

実施例1の工程3において親水性レジストの代りにDow Chem Co社製エポキシ樹脂(DEN-438)100重量部にインヒビターとして粒径を70μ以下に調整したSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3重量部とK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>815重量部を60℃に加熱したDEN-438中に加えて攪拌し、分散させた。これを室温にもどして、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5重量部を加え、メチルエチルケトンに溶解してよく攪拌し室温で500ポイズに調整したレジストを用い、また、実施例1の工程6に用いた洗淨液No.1の代りに、塩石炭20g、硫酸35g塩酸350mlを水に溶かして1L(約3.5N)とした洗淨液No.3中に室温で5分間浸漬したこと以外は実施例1と全く同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

(19)

## 実施例4

実施例1の工程3においてレジストとしてDEN-438 100重量部にインヒビターとしてチオグリコール5重量部を添加した後、同じくチオ尿素5重量部を10mLのエチルアルコールに溶かして加え、0.5重量部の2-エチル-4-メチル-1-イソブチロールを溶解し最後にメチルエチルケトンを加えて粘度で600ポイズに調整したメツケレジストを用いること、また実施例1の工程6に用いた洗浄液No.1の代りにクエン酸5g、濃度35%の塩酸200mLを水に溶かして1L(約2N)とした洗浄液(No.3)中に室温で8分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

## 実施例5

実施例4で用いたメツケレジストを用いること、工程6の洗浄液としてクエン酸50g、濃度35%の塩酸300mLを水に溶かして1Lにした洗浄液No.4中に室温で7分間浸漬すること以外は、実施例1と同様にして両面スルーホール型プ

(20)

になるように調整したメツケレジストを用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作製した。

## 実施例6

実施例7で用いたメツケレジストを用いること、および実施例1の工程6に用いた洗浄液No.1の代りにリン酸50g、濃度35%、塩酸300mLを水に溶かして1Lとした洗浄液No.6中に室温で7分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

## 実施例9

Epon 1001の100重量部と2-エチル-4-メチル-1-イソブチロール0.5重量部インヒビターとして70μ以下に調整した過硫酸アンモニウム20重量部を攪拌機を用いて30分間混合し、3本ロールの連続機を用いて20分間乾燥してブレンドした。これをメチルエチルケトンに溶かして500ポイズに調整したメツケレジストを用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホー

(21)

リント回路を作成した。

## 実施例6

実施例4で用いたメツケレジストを用いること、クエン酸100g、濃度35%の塩酸350mLを水に溶かして1Lとした洗浄液No.5中に室温で5分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

## 実施例7

Shell Chemical Co 社製のエポキシ樹脂(Epon 1001)50重量部と前述のDEN-438 50重量部をメチルエチルケトンに溶かした後4重量部のジシアンジアミドをメチルセロソリルブに溶解した液を加えて攪拌して500ポイズの溶液を得た。更に0.5重量部のベンジルジメチルアミンをこの溶液に加えた後、インヒビターとして粘度70μ以下に調整した5重量部の三酸化セレンを加え、更に15重量部の2-メルカプトベンゾチアゾールを加えて攪拌した後40℃に粘度をあげて粘度1μ以下のSIO<sub>2</sub>粉を加えて攪拌し室温での粘度が1000ポイズ

(22)

スルーホール型プリント回路を作成した。

## 実施例10

Shell Chemical Co 社製のエポキシ樹脂(Epon 100)100重量部にインヒビターとしてThiokol Chemical Corp製の多硫化物樹脂チオコールLp-3 $\left[HS-(C_6H_4OCH_2OC_6H_4-S-S)_n\right]$ 20重量部と、2-エチル-4-メチル-1-イソブチロール0.5重量部を芳香族ナフタ、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン6:3:1の混合溶媒に溶かして600ポイズに調整したメツケレジストを用いること、実施例1の工程6において洗浄液No.1の代りに洗浄液No.3中に室温で8分間浸漬すること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

## 実施例11

実施例1の工程6において洗浄液No.1に代つてクエン酸50g、濃度35%の塩酸200mLを水に溶かして1Lにした洗浄液No.7中に室温で3分間浸漬すること以外は実施例1と同様に

(23)

して両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例12

実施例3で用いたメフケレジストを用いること、実施例11で用いた洗浄液No. 7中に室温で2分間浸漬する以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例13

粘度が室温で100ポイズの日立化成社製の不飽和ポリエステル樹脂(ポリセプト518-100)100重量部にインヒビターとして5重量部のシステインおよび70μ以下の粒面にそるえた二酸化マンガン10重量部、硬化触媒として0.5重量部のベンゾイルパーオキサイドと1.0重量部のジタイルパーオキサイドを加えて溶かしたメフケレジストを実施例1と同様にして片側の回路不要部分に塗布した後130℃で1h加熱硬化した。次に基板の反対側の回路不要部分にも同様にして塗布した後130℃1時間加熱硬化させてそれぞれ15μの膜厚を回路不要部分に形成した。更に工程4~5は実施例1と同様にし、工程6において

(2)

を使うこと以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例14

実施例1の撥水性レジストの代りに、アクリル系コポリマーを主体とした光重合性フォトレジスト、東京応化工業KK製のフォトマールSPR(樹脂分、36%、粘度6ポイズ)100重量部に、インヒビターとしてチオ尿素3重量部、チオグリコール3重量部を溶解した後これを実施例1と同様にして工程2まで終了した接着剤付き被覆板の片面全面にロールコーター法で5回塗布した後65℃で30分乾燥した。その後該被覆板の反対側にも同様方法で上記インヒビターを含むホトレジストを塗布乾燥してそれぞれ20μの膜厚を有する層を形成した。その後該被覆板の回路不要部分にカーボンアーク灯により紫外線を照射して該被覆板の両側の回路不要部分のレジストを重合硬化させた。その後20℃の室温に調整した1,1,1-トリクロロエタンを該被覆板の両側にスプレーして、未硬化の回路部分のレジストを溶解除去

(2)

炭石炭50g、35%HCN300mlを水に溶かして1Lにした洗浄液No. 8中に室温で5分間浸漬し、Shipley社製無電鍍銅めっき液CP-70液中で50℃で8時間無電鍍銅めっきを行ない回路部分および穴壁に厚さ30μの銅めっき膜を形成させた両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例14

インヒビターとしてチオリンゴ酸5重量部と2-メルカプトベンズチアゾール20重量部をDEN-438に溶かし、メチルエチルケトンに溶解して500ポイズに調整した後0.5重量部の2-エタノール-4-メチルイミダゾールを加えたメフケレジストを用いた以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例15

実施例14のレジストのインヒビターであるチオリンゴ酸を8-オキシキノリン5重量部にかきかえたメフケレジストを用いたこと、および工程6の洗浄液として実施例4で用いた洗浄液No. 3

(2)

(使用)した。次いで工程4からは実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例17

実施例3で用いたレジストを用いることおよび実施例1の工程6に用いた洗浄液No. 1の代りにクエン酸30g、濃度35%塩酸500mlを水に溶かして1L(約5N)とした洗浄液No. 9を使うこと以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を作成した。

#### 実施例18

実施例3で用いたレジストを用いることおよび実施例1の工程6に用いた洗浄液No. 1の代りにクエン酸30g、濃度35%塩酸500mlを水に溶かして1L(約5N)とした洗浄液No. 10を用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

#### 実施例19

実施例18と同じレジストを用いることおよび炭石炭150g、濃度35%塩酸400mlを

(2)

水に溶かして14(約4N)とした洗浄液No. 11を用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例1

触媒洗浄工程6を行なわないこと以外は実施例1と同様の方法で両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例2

実施例2で用いた撥水性レジストを用いること、および触媒洗浄工程6を行なわないこと以外は実施例1と同様の方法で両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例3

実施例3に用いたレジストを使用すること、工程6の触媒洗浄工程を行なわないこと以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例4

実施例4に用いたレジストを使用すること、工程6の触媒洗浄工程を行なわないこと以外は実施

例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例5

実施例1の撥水性レジストから撥水性樹脂であるシリコン樹脂E81001Nを除いたレジストを用いる以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

比較例6

実施例7で用いたレジストからインヒビターである酸化セレン、2-メルカプトベンゾチアゾールを除いたレジストを用いること以外は実施例1と同様にして両面スルーホール型プリント回路を形成した。

以上、述べた実施例および比較例の無電金属析出の様子を次表にまとめて示した。

表

	回路部分以外への銅の析出状態	回路部分および穴内への銅の析出状態
実施例1	不析出	良好
2	"	"
3	"	"
4	"	"
5	"	"
6	"	"
7	"	"
8	"	"
9	"	"
10	"	"
11	"	"
12	"	"
13	"	"
14	"	"
15	"	"
16	"	"
17	"	一部不析出
18	"	一部析出
19	"	一部不析出

(2)

	回路部分以外への銅の析出状態	回路部分および穴内への銅の析出状態
比較例1	全面析出	良好
2	"	"
3	"	"
4	"	"
5	一部析出	"
6	"	"

図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例の工程に対するプリント回路板の断面を示す。

符号の説明

- 1 基材
- 2 接着層
- 3 ノックレジスト
- 4 触媒

代理人 弁理士 高橋明夫





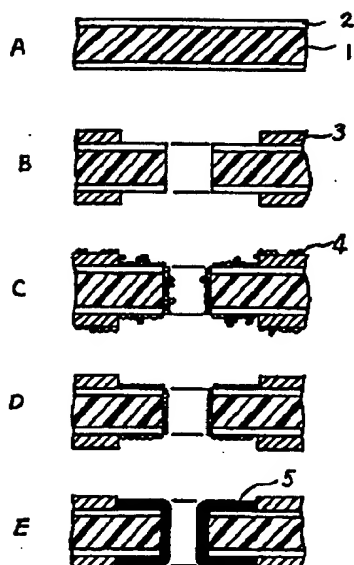
添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 要 任 状	1 通
(4) 特 許 願 本	1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号  
 株式会社 日立製作所 日立研究所内  
 氏 名 村 上 敏 次  
 住 所 同 上  
 氏 名 川 本 隆 雄  
 住 所 同 上  
 氏 名 森 下 泰 定



特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 50 年特許願第 15406 号(特開昭  
51-90475 号 昭和 51 年 8 月 7 日  
発行公開特許公報 51-905 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

庁内整理番号

5334 57

5334 57

7511 42

日本分類

59 6415

59 6401

12 A21

手 続 補 正 書

昭和 51 年 7 月 7 日

特許庁 長 官 片 山 石 郎 殿

事 件 の 表 示

昭 和 50 年 特 許 願 第 15406 号

発 明 の 名 称

無電金属メッキによるプリント回路板の

製法

補正をする者

事件上の関係 特 許 出 願 人

名 称 (300) 株式会社 日立製作所

代 理 人

所 東京千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 電話 40270-2111(大代表)

氏 名 (400) 弁護士 高 橋 明 夫

補 正 の 対 象 明細書の「特許請求の範囲」お  
よび「発明の詳細な説明」の欄

補 正 の 内 容

1. 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

2. 発明の詳細な説明の一部を次の通り補正する。特 許 庁  
51. 7. 7

- (1) 第5頁9行の「……こうした乾燥」とあるのを「……こうしたマスキング工程」と補正する。
- (2) 第5頁17行の「……乾燥工程……」とあるのを「……マスキング工程……」と補正する。
- (3) 第6頁17行の「……おいて、触媒を……」を「……おいて、(1)触媒を……」と補正する。
- (4) 第7頁3行～4行の「これによつて……の特  
徴である。」までを削除する。
- (5) 第7頁9行～10行の「これが第2の特徴で  
ある。」を削除する。
- (6) 第7頁13行のあとに「本発明の特徴は、前  
記インヒビターを配合したレジストを用い、(2)  
の洗浄液で洗浄することにある。」と補正する。
- (7) 第8頁1行の「……、硬化工程……」を「……、  
硬化工程(マスキング)……」と補正する。
- (8) 第9頁8行～9行の「本発明は、この洗浄液  
に第2の特徴があると云える。」を削除する。
- (9) 第13頁11行のあとに「ただし、単に洗浄  
液で洗うだけでは本発明の目的を完全に達成す  
ることは困難である。上記洗浄液で洗浄する前

に、pH12以上のアルカリ性水溶液で処理す  
ることが大切である。この処理方法は該溶液中  
に室温で5分ほど浸漬するだけで充分である。

上記アルカリ性水溶液としては、一般に用い  
られているNaOH, KOH, LiOH, NH<sub>4</sub>OH 等の  
水溶液で充分であるが、その他の成分として界  
面活性剤を配合することは、更に効果的である  
。」を挿入する。

(10) 第17頁9行の「を行なつた後、日立化成社  
製……」を「を行なつた後、pH12以上のア  
ルカリ水溶液として日立化成社製……」と補正  
する。

(11) 第27頁5行の「触媒洗浄工程6を……」を  
「実施例1の工程6を……」と補正する。

以 上

特許請求の範囲

1. 回路を形成する部分に、貴金属から成る無電金属メッキの触媒が存在し、回路部以外は樹脂組成物から成るメッキレジストによつて被覆された電気絶縁性基材を、無電金属メッキ液中において上記の触媒が存在する回路部分に、無電金属の皮膜を形成することを特徴とするプリント回路の製法において、上記メッキレジストとして前記触媒の付着を害する抑制剤（インヒビター）を適用した樹脂組成物により形成し、触媒を付着させた後、 $\text{pH}12$ 以上のアルカリ性水溶液で処理し、次いで有機酸と塩酸または有機酸と硝酸とから成る洗浄液に接触させた後、無電金属メッキを行なうことを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路板の製法。

2. 特許請求の範囲第1項において、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂の少なくとも1種を含む熱硬化性樹脂組成物100重量部と、前記抑制剤（インヒビター）として、いかり、セレン、ひ素、亜鉛、アンチモン、ア

ルミニウム、鉄、マンガン、クロム、鉛、りん、カドミウム、バナジウムまたはこれらの酸化物、塩化物および塩、過硫酸塩、過塩素酸塩、過塩り酸塩、チオール類、チオアミノ酸類、チオ尿素類、窒素といかりを含む複素環、オキシキノリン、有機酸類の少なくとも1種の1～30重量部とから成り、粘度 $10^1 \sim 10^4$ ポイズ（ $25^\circ\text{C}$ ）で、加熱することにより硬化し得る樹脂組成物をメッキレジストとして用いることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

3. 特許請求の範囲第1項において、メッキレジストとして前記触媒の付着を害する抑制剤（インヒビター）を適用した光重合性の樹脂組成物を用いることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。

4. 特許請求の範囲第1項において有機酸としてりんご酸、しゅうり酸、酒石酸、クエン酸の少なくとも1種の（ $5 \sim 100\text{g}$ ）/L塩酸溶液（濃度1～4規定）、または上記有機酸（ $5 \sim$

$100\text{g}$ ）/L硝酸溶液（濃度0.1～0.5規定）から成る洗浄液に0.5～10分間接触させることを特徴とする無電金属メッキによるプリント回路の製法。